

## **weiß emittierende LED mit definierter Farbtemperatur**

### **Technisches Gebiet**

Diese Anmeldung steht in engem Zusammenhang mit folgenden Anmeldungen:

2003P14657, 2003P14654, und 2003P14655.

Die Erfindung geht aus von einer LED mit definierter, insbesondere niedriger Farbtemperatur. Darunter wird eine Farbtemperatur im Bereich 2300 bis 7000 K verstanden.

5

### **Stand der Technik**

Der Bereich warmweißer Farbtemperaturen, also unterhalb 3500 K, ist bisher mit kommerziell erhältlichen LEDs schwer zu realisieren. Die gängigen Leuchtstoffe vermitteln eine Farbtemperatur von mehr als 5000 K. Bisher ist daher versucht worden, warmweiße Farbtemperaturen sehr aufwendig durch die Kombination mehrerer LEDs zu erstellen, siehe beispielsweise WO 02/52901 und WO 02/52902.

10

Einfache LEDs, die sich warmweiße Lichtfarben zum Ziel gesetzt haben, basieren bisher auf UV-Chips. Aufgrund des großen Energieunterschieds zwischen dem UV-Bereich und dem kurzwelligen sichtbaren Bereich (blau) sowie der UV-bedingten, wegen der höheren Energie erhöhten, strahlungsbedingten schnelleren Alterung des Gehäuses und des Leuchtstoffvergusses erreichen diese LEDs weder die Lebensdauer noch die Effizienz von neutralweißen LEDs, wie sie bisher auf Basis von blau emittierenden Chips zur Verfügung stehen.

15

Eine Alternative sind RGB-LEDs auf Basis von Lumineszenzkonversions-LEDs mit Sulfid- und Thiogallat-Leuchtstoffen, siehe beispielsweise WO 01/24229. Es hat sich jedoch gezeigt, dass die dort vorgeschlagenen Leuchtstoff bzgl. Langzeitstabilität und Effizienz bei Verwendung von Hochleistungschips, die eine hohe Betriebstemperatur erreichen, nicht den Anforderungen genügen. Die Sulfide sind chemisch

20

**BEST AVAILABLE COPY**

instabil gegen Feuchte und die Thiogallate, die dort vorgeschlagen sind, zeigen ein ausgeprägtes Temperaturquenching. Bei Kontakt mit Wasser zersetzen sich die bekannten Sulfid-Leuchtstoffe zudem unter Bildung von giftigen Gasen wie Schwefelwasserstoff.

- 5 Eine andere Lösung, die nachweislich eine hohe Lebensdauer ermöglicht und eine hohe Effizienz bei sehr gutem Farbwiedergabeindex besitzt, ist bisher nicht bekannt. Die Verwendung einer Mischung aus dem bekannten YAG:Ce sowie einem Rot-Leuchtstoff wie beispielsweise  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}$  führt nur zu maximalen Ra-Werten von 85 bis 90, siehe dazu WO 01/40403.

- 10 Leuchtstoffe des Typs Oxinitridosilikat sind an sich unter der Kurzformel  $\text{MSiON}$  bekannt; siehe beispielsweise „On new rare-earth doped M-Si-Al-O-N materials“, J. van Krevel, TU Eindhoven 2000, ISBN 90-386-2711-4, Kap. 6. sie sind mit Tb dotiert. Emission wird erreicht bei Anregung durch 365 nm oder 254 nm.

- Ein neuartiger Leuchtstoff ist aus der noch unveröffentlichten EP-PA 02 021 117.8 (Docket 2002P15736) bekannt. Er besteht aus Eu- oder Eu,Mn-koaktiviertem Oxinitridosilikat der Formel  $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ).
- 15

### Darstellung der Erfindung

- Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine weiße LED mit definierter Lichtfarbe, entsprechend einer Farbtemperatur gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1 bereitzustellen, deren Ra möglichst hoch ist und mindestens  $\text{Ra}=80$  erreicht, insbesondere höher als  $\text{Ra}=85$ , bevorzugt höher 90.
- 20

Diese Aufgabe wird durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1 gelöst. Besonders vorteilhafte Ausgestaltungen finden sich in den abhängigen Ansprüchen.

- Bisher gibt es keine zufriedenstellende Realisierung dieser Aufgabenstellung. Es wird nun vorgeschlagen, eine Leuchtstoff-Mischung aus einer speziellen, hocheffizienten grün emittierenden Sr-Sion-Phase sowie einem roten, an sich bekannten Nitrid-Leuchtstoff zu verwenden.
- 25

Die LED ist als weiß emittierende Lumineszenzkonversions-LED ausgeführt, bestehend aus einer Primär-Strahlungsquelle, die ein Chip ist, der im Blauen Spektralbe-

- reich emittiert, und einer davor geschalteten Schicht zweier Leuchtstoffe, die die Strahlung des Chip teilweise konvertieren, wobei der erste Leuchtstoff aus der Klasse der Oxinitridosilikate besteht, mit einem Kation M und der grundsätzlichen Formel  $M_{(1-c)}Si_2O_2N_2:D_c$ , wobei M als wesentlichen Bestandteil Sr umfasst und wobei D eine
- 5 Dotierung mit zweiwertigem Europium ist, wobei  $M = Sr$  oder  $M = Sr_{(1-x-y)}Ba_yCa_x$  mit  $0 \leq x+y < 0,5$  verwendet wird, wobei das Oxinitridosilikat vollständig oder überwiegend aus der hochtemperaturstabilen Modifikation HT besteht, und dass der zweite Leuchtstoff ein Nitridosilikat der Formel  $(Ca,Sr)_2Si_5N_8:Eu$  ist, wobei eine Farbtemperatur von 2300 bis 7000 K erzielt wird.
- 10 Erfindungsgemäß wird ein Leuchtstoff verwendet, der ein Oxinitridosilikat der Formel  $MSi_2O_2N_2$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ ) darstellt, das mit zweiwertigem Eu aktiviert ist, unter evtl. weiterer Zugabe von Mn als Koaktivator, wobei der Leuchtstoff überwiegend oder allein, also mit mehr als 50 % des Leuchtstoffs, aus der HT-Phase besteht. Diese HT-Modifikation zeichnet sich dadurch aus, dass sie breitbandig anregbar
- 15 aus, nämlich in einem weiten Bereich von 200 bis 480 nm, dass sie eine extrem hohe Stabilität gegen äußere Einflüsse besitzt, also bei 150°C keine messbare Degradation zeigt, und dass sie eine extrem gute Farbortstabilität unter wechselnden Bedingungen zeigt (zwischen 20 und 100 °C wenig Drift nachweisbar). Dieser Leuchtstoff wird im folgenden oft Sr-Sion:Eu genannt.
- 20 Dieser Leuchtstoff ist vor allem grün emittierend mit einer Dominanzwellenlänge im Bereich 550 bis 570 nm.
- Bei der Herstellung des neuartigen Leuchtstoffs kommt es vor allem auf eine hohe Temperatur an, der Synthesebereich liegt bei 1300 bis 1600 °C. Ein anderer bestimmender Faktor ist die Reaktivität der Ausgangskomponenten. Diese sollte mög-
- 25 lichst hoch sein.

Insbesondere kann dieser Leuchtstoff von einer LED, vor allem vom Typ InGaN, effizient angeregt werden.

- Der aus EP-PA 02 021 117.8 bekannte Leuchtstoff  $MSi_2O_2N_2:Eu$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ ) ist im Falle der Sr-dominierten Ausführungsform mit  $M = Sr_{(1-x-y)}Ba_yCa_x$  mit  $0 \leq x+y < 0,5$ ,
- 30 im folgenden Sr-Sion genannt, nur schwer beherrschbar. Obwohl einzelne Versuchsbedingungen hervorragende Ergebnisse liefern, fehlt bislang eine Richtschnur,

um zuverlässig gewünschte Ergebnisse zu erhalten. Hinzu kommt eine gewisse Neigung, dass sich bei hoher Temperaturbelastung die Effizienz des Leuchtstoffs verringert und der Farbort zu stark variiert. Bevorzugt sind insbesondere:  $y = 0$  mit  $0 \leq x \leq 0,3$  und  $x = 0$  mit  $0 \leq y \leq 0,1$ .

- 5   Überraschenderweise hat sich nun gezeigt, dass sich die beiden Phasen in ihrer Eignung als Leuchtstoff grundlegend unterscheiden. Während die NT-Phase als Eu-dotierter Leuchtstoff praktisch nicht zu gebrauchen ist, und nur schwach orange-rot emittiert, zeigt die HT-Phase eine hervorragende Eignung als Leuchtstoff, der grün emittiert. Im Normalfall liegt eine Mischung vor, die breitbandig beide Emissionen  
10   erkennen lässt. Entscheidend ist daher, die HT-Phase möglichst rein, mit mindestens 50 % Anteil, bevorzugt mindestens 70 %, besonders bevorzugt mindestens 85% Anteil herzustellen.

Dafür ist ein Glühprozess erforderlich, der bei mindestens 1300 °C, aber nicht mehr als 1600 °C durchgeführt wird. Bevorzugt ist ein Temperaturbereich von etwa 1450  
15   bis 1580 °C, da bei geringerer Temperatur zunehmend NT-Phase entsteht und bei höherer Temperatur der Leuchtstoff zunehmend schlechter verarbeitbar ist, und ab etwa 1600 °C als hart gesinterte Keramik oder Schmelze vorliegt. Der optimale Temperaturbereich hängt von der genauen Zusammensetzung und den Eigenschaften der Ausgangsmaterialien ab.

- 20   Besonders wichtig für das Herstellen eines effizienten Leuchtstoffs des Typs Sr-Sion ist ein Ansatz der Ausgangsprodukte, der im wesentlichen stöchiometrisch ist unter Verwendung der Grundkomponenten  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SrCO}_3$  sowie  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Sr steht hier beispielhaft stellvertretend für M. Die Abweichung sollte insbesondere 10 %, bevorzugt 5 %, des idealen stöchiometrischen Ansatzes nicht überschreiten, wobei auch die  
25   etwaige Zugabe eines Schmelzmittels, wie es oft üblich ist, dabei eingeschlossen ist. Besonders bevorzugt ist eine maximale Abweichung von 1 %. Hinzu kommt ein Vorläufer für den Europium-Beitrag der Dotierung, der beispielsweise als Oxid  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  realisiert wird. Diese Erkenntnis steht im Gegensatz zu der bisherigen Vorgehensweise, die Grundkomponente  $\text{SiO}_2$  deutlich unterstöchiometrisch zuzugeben. Besonders überraschend ist diese Erkenntnis auch deswegen, weil andere  
30   als Leuchtstoff empfohlene Sione wie Ba-Sion gemäß der Lehre von EP-PA 02 021 117.8 gerade im  $\text{SiO}_2$ -Unterschuss hergestellt werden sollen.

Ein entsprechender Ansatz für das Sr-Sion  $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  verwendet daher 11 bis 13 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ , 27 bis 29 Gew.-%  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , Rest  $\text{SrCO}_3$ . Ba- und Ca- Anteile an M werden entsprechend als Carbonat zugesetzt. Europium wird entsprechend der gewünschten Dotierung, beispielsweise als Oxid oder Fluorid, als Ersatz für  $\text{SrCO}_3$  zugesetzt. Der Ansatz  $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  meint dabei auch etwaige Abweichungen von der exakten Stöchiometrie, soweit sie hinsichtlich der Ladungserhaltung ausgeglichen sind.

Als besonders günstig hat sich erwiesen, dass die Ausgangskomponenten des Wirtsgitters, insbesondere  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , möglichst hohe Reinheit besitzen. Besonders bevorzugt ist daher  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , das aus der flüssigen Phase, ausgehend beispielsweise von Siliziumtetrachlorid, synthetisiert ist. Als kritisch hat sich insbesondere die Verunreinigung mit Wolfram und Kobalt, erwiesen. Hier sollte die Verunreinigung möglichst gering sein, insbesondere sollte sie jeweils kleiner 100 ppm, insbesondere kleiner 50 ppm, sein, bezogen auf diese Vorläufersubstanzen. Des weiteren ist eine möglichst hohe Reaktivität vorteilhaft, sie lässt sich durch die reaktive Oberfläche (BET) quantifizieren. Diese sollte mindestens  $6 \text{ m}^2/\text{g}$  betragen, vorteilhaft mindestens  $8 \text{ m}^2/\text{g}$ . Auch die Verunreinigung an Aluminium und Calcium, bezogen auf diese Vorläufersubstanz  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , sollte möglichst unter 100 ppm liegen.

Bei Abweichung von der oben angegebenen Verfahrensführung in bezug auf stöchiometrischen Ansatz und Temperaturführung entstehen als unerwünschte Fremdphasen in zunehmendem Maße Nitridosilikate  $\text{MxSi}_y\text{N}_z$  wie etwa  $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ , wenn die  $\text{SiO}_2$ -Zugabe zu niedrig angesetzt wird, so dass ein Stickstoffüberschuss entsteht. Obwohl diese Verbindung an sich ein bemerkenswerter Leuchtstoff ist, ist sie in Zusammenhang mit der Synthese des Sr-Sions genauso wie andere Nitridosilikate äußerst störend, weil diese Fremdphasen die grüne Strahlung des Sr-Sions absorbieren und evtl. in die bekannte rote Strahlung der Nitridosilikate umwandeln. Umgekehrt entstehen bei zu hoher  $\text{SiO}_2$ -Zugabe Sr-Silikate wie beispielsweise  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  weil ein Sauerstoffüberschuss entsteht. Beide Fremdphasen absorbieren die nutzbare grüne Emission oder führen zumindest zu Gitterdefekten wie Leerstellen, die die Effizienz des Leuchtstoffs stark beeinträchtigen. Als Anhaltspunkt dient die Richtschnur, dass der Anteil der Fremdphasen möglichst unter 15 %, bevorzugt sogar unter 5 %, liegen soll. Dies korrespondiert im XRD-Spektrum des synthetisierten Leuchtstoffs mit der Forderung, dass beim XRD-Ablenkwinkel  $2\theta$  im Bereich 25

bis 32° die Intensität aller Fremdphasenpeaks kleiner als 1/3, bevorzugt kleiner als 1/4, besonders bevorzugt kleiner als 1/5, der Intensität der HT-Modifikation kennzeichnenden Hauptpeaks bei etwa 31,8° sein soll. Dies gilt vor allem für die Fremdphasen vom Typ  $Sr_xSi_yN_z$ , insbesondere  $Sr_2Si_5N_8$ .

- 5 Im Falle einer optimierten Verfahrensführung lässt sich zuverlässig eine Quanteneffizienz von 80 bis deutlich über 90 % erzielen. Dagegen wird bei unspezifischer Verfahrensführung die Effizienz typisch im Bereich von höchstens 50 bis 60 % Quanteneffizienz liegen.

Es lässt sich somit ein Leuchtstoff herstellen, der ein Oxinitridosilikat der Formel  
10  $MSi_2O_2N_2$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ ) darstellt, das mit zweiwertigem Eu aktiviert ist, unter evtl. weiterer Zugabe von Mn als Koaktivator, wobei der Leuchtstoff überwiegend oder allein, also mit mehr als 50 % des Leuchtstoffs, aus der HT-Phase besteht. Diese HT-Modifikation zeichnet sich dadurch aus, dass er breitbandig anregbar ist, insbesondere in einem weiten Bereich von 250 bis 480 nm, dass er eine extrem hohe  
15 Stabilität gegen äußere Einflüsse besitzt, also bei 150°C an Luft keine messbare Degradation zeigt, dass er eine extrem gute Farbstabilität unter wechselnden Bedingungen zeigt. Weitere Pluspunkte sind seine geringe Absorption im Roten, was besonders bei Leuchtstoffmischungen vorteilhaft ist. Dieser Leuchtstoff wird im folgenden oft Sr-Sion:Eu genannt. Ein Überwiegen der HT-Modifikation ist u.a. daran  
20 erkennbar, dass der kennzeichnende Peak der NT-Modifikation im XRD-Spektrum bei etwa 28,2° eine Intensität von weniger als 1:1, bevorzugt weniger als 1:2, im Vergleich zum Peak mit höchster Intensität aus der Dreiergruppe der Reflexe der HT-Modifikation, die im XRD-Spektrum bei 25 bis 27° liegen, aufweist. Die hier aufgeführten XRD-Spektren beziehen sich jeweils auf eine Anregung durch die be-  
25 kannte Cu-K $\alpha$  Linie.

Bei gleicher Aktivatorkonzentration zeigt dieser Leuchtstoff ein anderes Emissionsverhalten als die NT-Variante gleicher Stöchiometrie. Die Halbwertsbreite der HT-Variante ist im Falle der optimierten HT-Variante wesentlich geringer als bei der einfachen fremdphasen- und defekthaltigen Mischung und liegt im Bereich 70 bis 80  
30 nm, während die einfache Fremdphasen- bzw. defekthaltige Mischung eine Halbwertsbreite von etwa 110 bis 120 nm zeigt. Die dominante Wellenlänge ist bei der HT-Modifikation generell kürzer, typisch 10 bis 20 nm kürzer, als bei einer deutlich fremdphasenhaltigen Probe. Hinzu kommt, dass die Effizienz der hochreinen HT

Modifikation typisch um mindestens 20 % höher, teilweise deutlich noch höher, als bei der NT-dominierten oder hoch fremdphasenhaltigen Mischung liegt.

Ein Merkmal eines ausreichend geringen Anteils der NT-Modifikation und Fremdphasen ist eine Halbwertsbreite (FWHM) der Emission von weniger als 90 nm. Denn  
5 je geringer der Anteil an Fremdphasen, desto geringer ist der Anteil der spezifischen orange-roten Emission der fremdphasenreichen Modifikation, insbesondere der Nitridosilikat-Fremdphasen Sr-Si-N-Eu wie vor allem  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}$ .

Hilfreich sind neben der verringerten Halbwertsbreite die oben angegebenen typischen Reflexe im XRD-Spektrum, die die andere Kristallstruktur verdeutlichen.

10 Der vorherrschende Peak im XRD-Spektrum der HT-Modifikation ist der Peak bei etwa  $31.7^\circ$ . Weitere prominente Peaks sind die drei Peaks etwa gleicher Intensität zwischen  $25$  und  $27^\circ$  ( $25,3$  und  $26,0$  und  $26,3^\circ$ ), wobei der Peak mit kleinster Ablenkung der intensivste ist. Ein weiterer intensiver Peak ist  $12,6^\circ$ .

Dieser Leuchtstoff ist vor allem grün emittierend mit einer Dominanzwellenlänge im  
15 Bereich 550 bis 570 nm, insbesondere 555 bis 565 nm.

Auch eine geringfügige Beimengung der Gruppe AlO als Ersatz der Gruppe SiN im Molekül des Oxinitridosilikats der Formel  $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  ist möglich, insbesondere bis maximal 30 % des SiN-Anteils.

Beide Phasen des Sr-Sion:Eu können analog zu den zwei strukturell unterschiedli-  
20 chen Wirtsgittermodifikationen kristallisieren und jeweils über die Ansatzstöchiometrie  $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Eu}$  hergestellt werden. Geringe Abweichungen von dieser Stöchiometrie sind möglich. Die mit Eu dotierten Wirtsgitter lumineszieren überraschenderweise beide bei Anregung im Blauen oder UV, allerdings je nach Wirtsgittermodifikation mit anderer Emissionsfarbe. Die NT-Modifikation zeigt eine orange-  
25 farbene Emission, die HT-Modifikation eine grüne Emission bei etwa  $\lambda_{\text{dom}} = 560$  nm mit prinzipiell deutlich höherer Effizienz. Je nach Dotiergehalt und Dotiermaterial (Eu oder Eu, Mn) sowie den relativen Anteilen der HT- und NT-Modifikation lässt sich eine gewünschte Eigenschaft des Leuchtstoffs genau einstellen.

Ein Vorzug der HT-Phase ist die über einen sehr weiten Spektralbereich gleichmä-  
30 ßig gute Anregbarkeit bei nur wenig variierender Quanteneffizienz.

Außerdem hängt die Lumineszenz der HT-Modifikation in einem weiten Temperaturbereich nur schwach von der Temperatur ab. Damit ist erstmals ein grün emittierender Leuchtstoff, bevorzugt für LED-Anwendungen, gefunden, der ohne besondere Maßnahmen zur Stabilisierung auskommt. Dies zeichnet ihn besonders gegen  
5 die bisher als aussichtsreichste Kandidaten angesehenen Leuchtstoffe für diese Aufgabe aus, nämlich Thiogallat-Leuchtstoffe oder Chlorosilikate.

Die Sionverbindungen mit  $M = (\text{Sr}, \text{Ba})$ , bevorzugt ohne Ba oder mit Ba-Anteil bis zu 10 %, stellen effiziente Leuchtstoffe mit einem weiten Bereich der Emissionsmaxima dar. Diese liegen meist kurzwelliger als bei reinem Sr-Sion, bevorzugt zwischen 520  
10 und 565 nm. Der erreichbare Farbraum lässt sich außerdem durch geringe Beigaben (bevorzugt bis 30 mol-%) an Ca und/oder Zink erweitern; dadurch werden die Emissionsmaxima eher in den langwelligeren Bereich, verglichen mit reinem Sr-Sion, verschoben, sowie durch partiellen Ersatz (bis 25 mol-%) von Si durch Ge und/oder Sn.

15 Eine weitere Ausführungsform ist die Teilsubstitution von M, insbesondere Sr, durch drei- oder einwertige Ionen wie  $\text{La}^{3+}$  oder  $\text{Li}^{+}$  oder  $\text{Na}^{+}$  oder  $\text{Y}^{3+}$ . Bevorzugt ist ein Anteil dieser Ionen von maximal 20 mol-% des M.

Überraschend ist nun mit dem Sr-Sion der HT-Phase ein Leuchtstoff gefunden, der sich exakt auf eine grüne Peakemission, beispielsweise der Wellenlänge 560 nm  
20 (Dominanzwellenlänge), einstellen lässt. Der Leuchtstoff wandelt das Licht einer blauen oder UV-LED mit einer Quanteneffizienz von deutlich mehr als 80 % um. Die lumenbewertete Effizienz ist vergleichbar mit der typischer weißer LEDs auf YAG:Ce-Basis.

Als weiterer Vorteil ist anzusehen, daß die Emissionsfarbe der Lumineszenzkonversions-LED praktisch unabhängig von der Betriebstemperatur ist, damit kann die LED  
25 gut bei unterschiedlichen Außentemperaturen betriebe werden und ist farbortstabil dimmbar.

Die zweite Leuchtstoff-Komponente ist das eingangs erwähnte Nitrid des Typs  $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$  in geeigneter Zusammensetzung. Mit diesen beiden Leuchtstoffen, deren typische Quanteneffizienzen deutlich über 80 % liegen, und die beide  
30 sehr gut im Bereich kurzwelliger blauer Strahlung absorbieren, vor allem auch bei



450 bis 465 nm, wo die stärksten Chips zur Verfügung stehen, lassen sich effiziente warmweiße LEDs mit einem Farbwiedergabeindex Ra von bis zu 95 bereitstellen. Ein typischer Ra-Wert liegt je nach gewünschter Optimierung bei 85 bis 95.

5 Der besondere Vorteil gerade dieser Kombination ist, dass beide Leuchtstoffe ein ähnliches Temperaturverhalten zeigen, was die Effizienz der Lumineszenz betrifft, wodurch vorteilhaft dimmbare LEDs bei möglichst konstantem Farbort ermöglicht werden.

10 Die Temperaturabhängigkeit der Lumineszenz ist signifikant geringer als bei den bisher vorgeschlagenen sulfidischen Leuchtstoffen, beide Arten von Leuchtstoffen außerdem chemisch deutlich stabiler als ihre bisher bekannten sulfidischen Alternativen (SrS:Eu und Thiogallate). Die beiden Nitrid-basierten Leuchtstoffe und ihre möglichen Zersetzungsprodukte sind weitgehend ungiftig, was beim Aspekt der Umweltschonung eine Rolle spielt.

15 Für den Einsatz in der LED können Standardverfahren eingesetzt werden. Insbesondere ergeben sich folgende Realisierungsmöglichkeiten.

20 Erstens das Eindispersieren des Leuchtstoff in den LED-Verguss, beispielsweise ein Silikon oder Epoxidharz, und anschließendes Aufbringen durch beispielsweise Vergießen, Drucken, Spritzen o.ä. Zweitens Einbringen des Leuchtstoffs in eine sog. Pressmasse und anschließendes Spritzpressverfahren. Drittens Methoden der chip-nahen Konversion, d.h. Aufbringen der Leuchtstoffe bzw. deren Mischung auf der Wafer-Prozessings-Ebene, nach dem Vereinzeln der Chips und nach der Montage im LED-Gehäuse. Hierzu wird insbesondere auf DE 101 53 615 und WO 01/50540 verwiesen.

25 Die Erfindung betrifft weiterhin ein Beleuchtungssystem mit LEDs wie oben beschrieben, wobei das Beleuchtungssystem weiterhin elektronische Komponenten enthält. diese vermitteln beispielsweise die Dimmbarkeit. Eine weitere Aufgabe der Elektronik ist die Ansteuerung einzelner LEDs oder auch Gruppen von LEDs . diese Funktionen können durch vorbekannte elektronische Elemente realisiert sein.

## Figuren

Im folgenden soll die Erfindung anhand zweier Ausführungsbeispiele näher erläutert werden. Es zeigen:

- |    |         |   |
|----|---------|---|
|    | Figur 1 | ein Emissionsspektrum eines Oxinitridosilikats;                           |
|    | Figur 2 | das Reflektionsspektrum dieses Oxinitridosilikats;                        |
| 5  | Figur 3 | ein Halbleiterbauelement, das als Lichtquelle für warmweißes Licht dient; |
|    | Figur 4 | die Lage des Farborts verschiedener Chargen einer warmweißen LED;         |
|    | Figur 5 | ein Emissionsspektrum einer Lichtquelle gemäß Figur 3;                    |
| 10 | Figur 6 | weitere Emissionsspektren von Lichtquellen gemäß Figur 3;                 |
|    | Figur 7 | ein Beleuchtungssystem auf Basis warmweißer LEDs.                         |

## Beschreibung der Zeichnungen

Ein konkretes Beispiel für den erfindungsgemäßen Leuchtstoff ist in Figur 1 gezeigt. Es handelt sich um die Emission des Leuchtstoffs  $\text{SrSi}_2\text{N}_2\text{O}_2:(5\% \text{Eu}^{2+})$  in HT-Modifikation, bei dem der Eu-Anteil 5 mol-% der von Sr besetzten Gitterplätze aus-

15 macht. Das Emissionsmaximum liegt bei 540 nm, die mittlere Wellenlänge  $\lambda_{\text{dom}}$  bei 558 nm. Der Farbort ist  $x=0,357$ ;  $y=0,605$ . Die Anregung erfolgte bei 460 nm. die FWHM ist 76 nm. Die Quanteneffizienz liegt bei etwa 90 %. Der Farbort ist  $x = 0,357$ ,  $y = 0,605$ .

Figur 2 zeigt das diffuse Reflexionsspektrum dieses Leuchtstoffs. Es zeigt ein ausgeprägtes Minimum im Bereich unter 440 nm, das somit die gute Anregbarkeit in

20 diesem Bereich demonstriert.

Der Aufbau einer Lichtquelle für weißes Licht ist in Figur 3 explizit gezeigt. Die Lichtquelle ist ein Halbleiterbauelement mit einem Chip 1 des Typs InGaN mit einer Peakemissionswellenlänge von 440 bis 470 nm, beispielsweise 460 nm, das in ein

25 lichtundurchlässiges Grundgehäuse 8 im Bereich einer Ausnehmung 9 eingebettet ist. Der Chip 1 ist über einen Bonddraht 14 mit einem ersten Anschluss 3 und direkt mit einem zweiten elektrischen Anschluss 2 verbunden. Die Ausnehmung 9 ist mit einer Vergussmasse 5 gefüllt, die als Hauptbestandteile ein Epoxidgießharz (80 bis 90 Gew.-%) und Leuchtstoffpigmente 6 aus einer Mischung zweier Leuchtstoffe

(weniger als 20 Gew.-%) enthält. Ein erster Leuchtstoff ist das als erstes Ausführungsbeispiel vorgestellte Oxinitridosilikat mit 5 %Eu, der zweite ist ein rot emittierender Leuchtstoff, hier insbesondere  $(\text{Sr,Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}(10\%)$ . Die Ausnehmung 9 hat eine Wand 17, die als Reflektor für die Primär- und Sekundärstrahlung vom Chip 1 bzw. den Pigmenten 6 dient. Die Kombination der blauen Primär- und grünen bzw. roten Sekundärstrahlung mischt sich zu warmweiß mit hohem Ra von 91 und Farbtemperatur von 2850 K. Der angestrebte Farbort liegt im Bereich  $x = 0,44$  bis  $0,48$  sowie  $y = 0,40$  bis  $0,44$ , siehe Figur 4. Das Verhältnis Sr zu Ca beim Nitridosilikats ist hier 9:1.

Das zugehörige Emissionsspektrum ist in Figur 5 gezeigt. Es zeigt die Intensität in willkürlichen Einheiten als Funktion der Wellenlänge (in nm). deutlich sind die Peaks der Primärstrahlung bei 460 nm, des Oxinitridosilikats bei etwa 560 nm und des Nitridosilikats bei etwa 640 nm zu erkennen.

Generell enthält das Nitridosilikat  $\text{M}_a\text{Si}_y\text{N}_z\text{:Eu}$  als permanente Komponente Sr und als Beimischung Ca in einem Anteil von 0 bis 60 mol-%. Insbesondere ist das bevorzugte Nitridosilikat durch die Formel  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Si}_y\text{N}_z$  mit  $x = 0$  bis  $0,6$  charakterisiert, wobei hier  $y = 5$  und  $z = 8$  und generell  $y, z \leq 10$  gewählt wird. Im allgemeinen wird die Effizienz und der Farbwiedergabeindex Ra durch die Höhe der Dotierung mit Eu optimiert, bevorzugt ist ein Wert für Eu von 5 bis 10 mol-% des M. Die Zugabe von Ca gestattet es insbesondere, eine allzu hohe Zugabe des Dotiermittels Eu zu vermeiden. Es hat sich gezeigt, dass zur Erzielung hoher Farbwiedergabeindices eine Zugabe von Ca und eine Begrenzung des Eu-Anteils empfehlenswert ist. Für  $\text{Ra} > 90$  kann daher  $x$  bis maximal  $0,2$  (bevorzugt  $x$  bis  $0,1$ ) gewählt werden, und gleichzeitig Eu bevorzugt im Bereich 3 bis 15 mol-% von M (bevorzugt 5 bis 10 mol-%) angesetzt werden. Gute Ergebnisse mit hohem Ra lassen sich auch für  $0,2 < x < 0,55$  erzielen, wenn gleichzeitig Eu auf 1 bis 5 mol-% von M gesetzt wird.

In Figur 6 sind LEDs mit höherer Farbtemperatur gezeigt. Zur Erzielung höherer Farbtemperaturen als etwa 3300 K muss die Gesamtleuchtstoffkonzentration im Vergleich zum ersten Ausführungsbeispiel reduziert werden, wodurch ein höherer transmittierter Blau-LED-Anteil resultiert sowie der Anteil des Grünleuchtstoffs (Oxinitridosilikat) im Verhältnis zum Rotleuchtstoff (Nitridosilikat) erhöht werden. Es wurde eine LED mit 460 nm Peakwellenlänge als Primärlichtquelle und blauer Emitter

verwendet. Eingesetzte Leuchtstoffe sind hier konkret als Oxinitridosilikat  $\text{SrSiON:Eu(5\%)}$  und als Nitridosilikat  $\text{SrCaSiN:Eu(3\%)}$ .

Bei Verwendung einer kürzerwelligen LED sinkt der Ra-Wert. Beispielsweise zeigt sich, dass bei Verwendung einer primären LED mit 450 nm Peakwellenlänge der Ra unter 80 bei 6500 K Farbtemperatur sinkt.

In Figur 7 ist ein Beleuchtungssystem 5 gezeigt, bei dem neben warmweiß emittierenden LEDs 6 auch die Steuerelektronik 7 in einem Gehäuse 8 untergebracht ist. mit 9 ist eine Abdeckung bezeichnet.

## Ansprüche

1. weiß emittierende LED mit definierter Farbtemperatur, als Lumineszenzkonversions-LED ausgeführt, bestehend aus einer Primär-Strahlungsquelle, die ein Chip ist, der im Blauen Spektralbereich emittiert, und einer davor geschalteten Schicht zweier Leuchtstoffe, die beide die Strahlung des Chips teilweise konvertieren, dadurch gekennzeichnet, dass der erste Leuchtstoff aus der Klasse der Oxinitridosilikate besteht, mit einem Kation M und der grundsätzlichen Formel  $M_{(1-c)}Si_2O_2N_2:D_c$ , wobei M als wesentlichen Bestandteil Sr umfasst und wobei D mit zweiwertigem Europium dotiert ist, wobei  $M = Sr$  oder  $M = Sr_{(1-x-y)}Ba_yCa_x$  mit  $0 \leq x+y < 0,5$  verwendet wird, wobei das Oxinitridosilikat vollständig oder überwiegend aus der hochtemperaturstabilen Modifikation HT besteht, und dass der zweite Leuchtstoff ein Nitridosilikat der Formel  $(Ca,Sr)_2Si_5N_8:Eu$  ist, wobei eine Farbtemperatur von 2300 bis 7000 K erzielt wird und gleichzeitig eine Farbwiedergabe von wenigstens  $R_a = 80$  erzielt wird.
2. LED nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Eu beim Oxinitridosilikat zwischen 0,1 und 20 mol-% von M ausmacht.
3. LED nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein Teil von M, insbesondere bis zu 30 mol-%, durch Ba u/o Ca u/o Zn ersetzt ist.
4. LED nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein Teil von M, insbesondere bis zu 30 mol-%, durch Li und/oder La und/oder Na und/oder Y ersetzt ist.
5. LED nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein Teil von SiN, insbesondere bis zu 30 mol-%, durch AlO ersetzt ist.
6. LED nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein Teil von Eu, insbesondere bis zu 30 mol-%, durch Mn ersetzt ist.
7. LED nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Chip ein InGaN-Chip ist.
8. LED nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die LED dimmbar ist.
9. LED nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die LED eine Farbtemperatur von 2700 bis 3300 K besitzt.

10. LED nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die LED die weiße Lichtfarbe durch Farbmischung nach dem RGB-Prinzip erzielt, wobei die Primäremission der blauen LED eine Peakwellenlänge von 430 bis 470 nm besitzt..
- 5 11. LED nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Emission des Chips eine Peakwellenlänge im Bereich 450 bis 465 nm hat.
12. LED nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Emission des Oxinitridosilikats eine dominante Wellenlänge  $\lambda_{\text{dom}}$  im Bereich 550 bis 570 nm hat.
13. LED nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Nitridosilikat Sr als permanente Komponente und Ca in einem Anteil von 0 bis 60 mol-% enthält.
- 10 14. LED nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Emission des Nitridosilikats eine dominante Wellenlänge  $\lambda_{\text{dom}}$  im Bereich 620 bis 660 nm hat.
15. LED nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein Ra von mindestens 85 erzielt wird.
- 15 16. Beleuchtungssystem mit einer LED nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das System eine Elektronik zur Ansteuerung einzelner LEDs oder auch Gruppen von LEDs enthält.
17. Beleuchtungssystem nach Anspruch 16, wobei die elektronische Steuerung Mittel enthält, die Dimmbarkeit vermitteln.

1/5

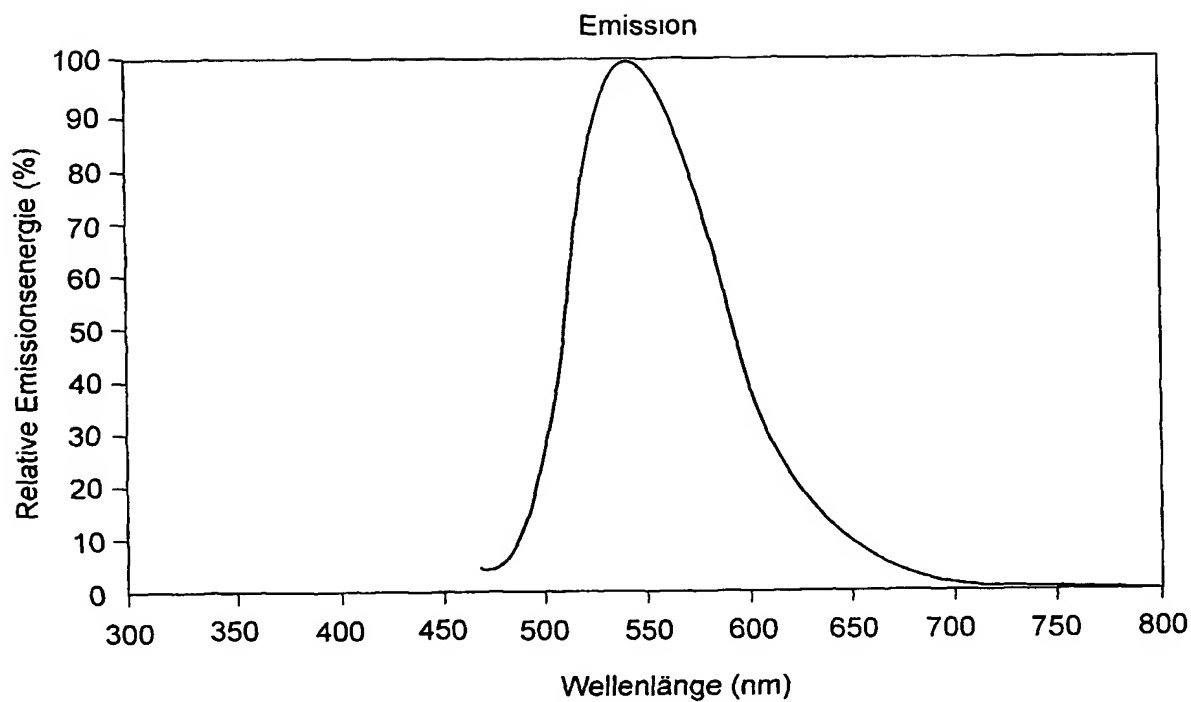


FIG 1

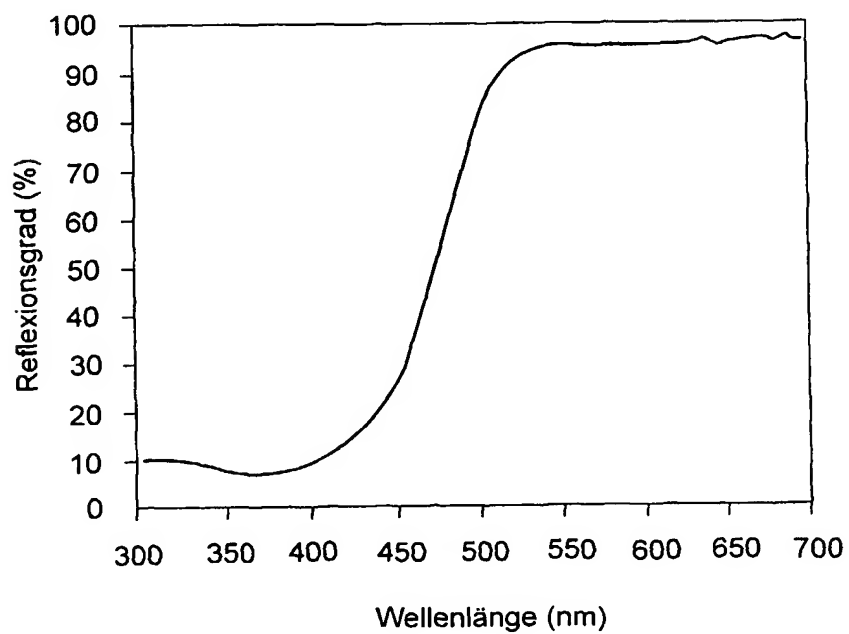


FIG 2

ERSATZBLATT (REGEL 26)

2/5

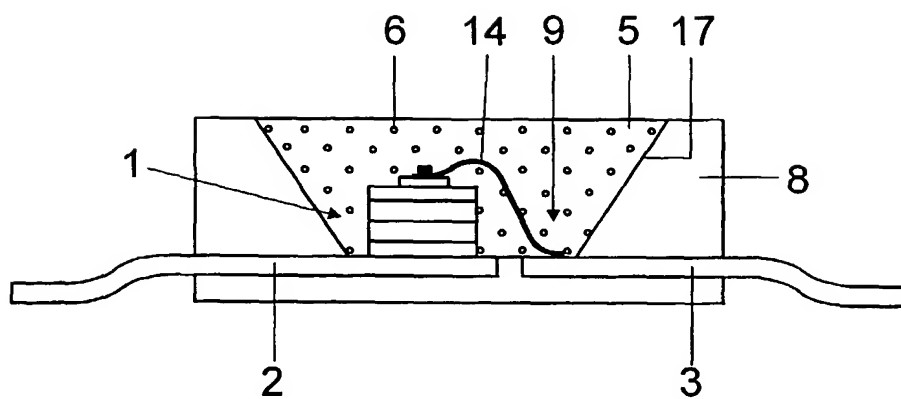


FIG 3

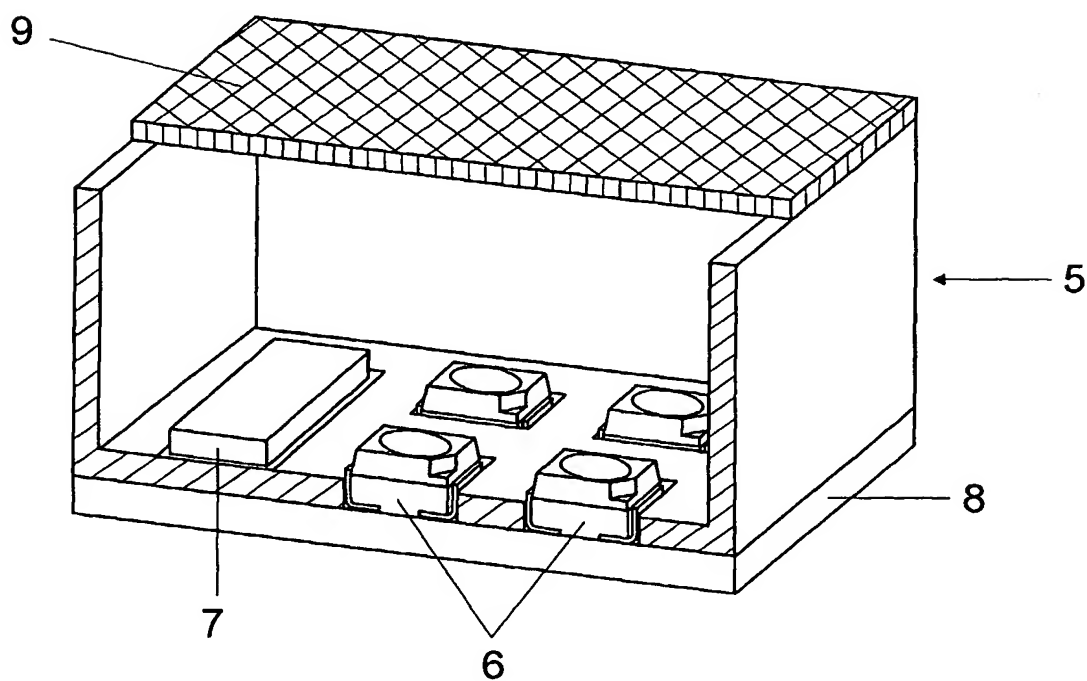


FIG 7



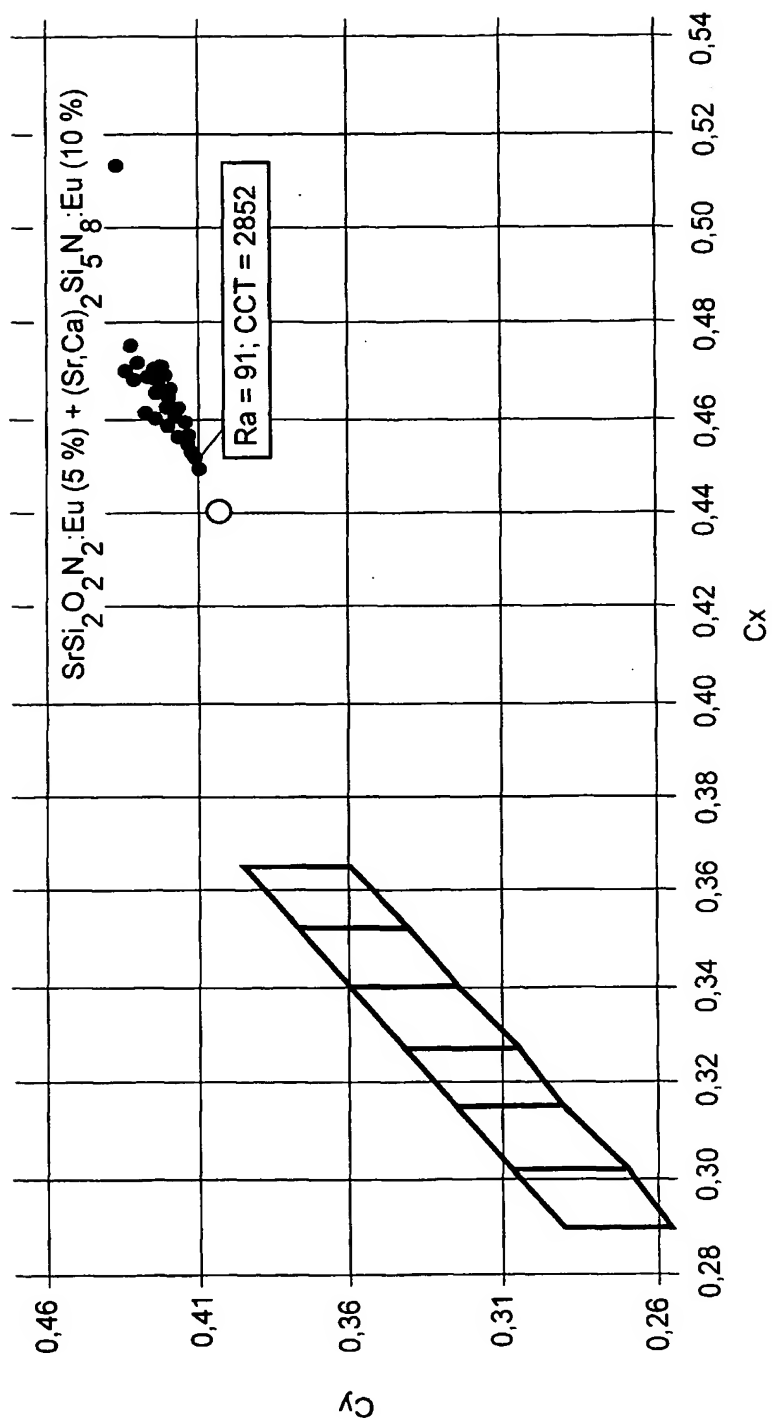


FIG 4

4/5

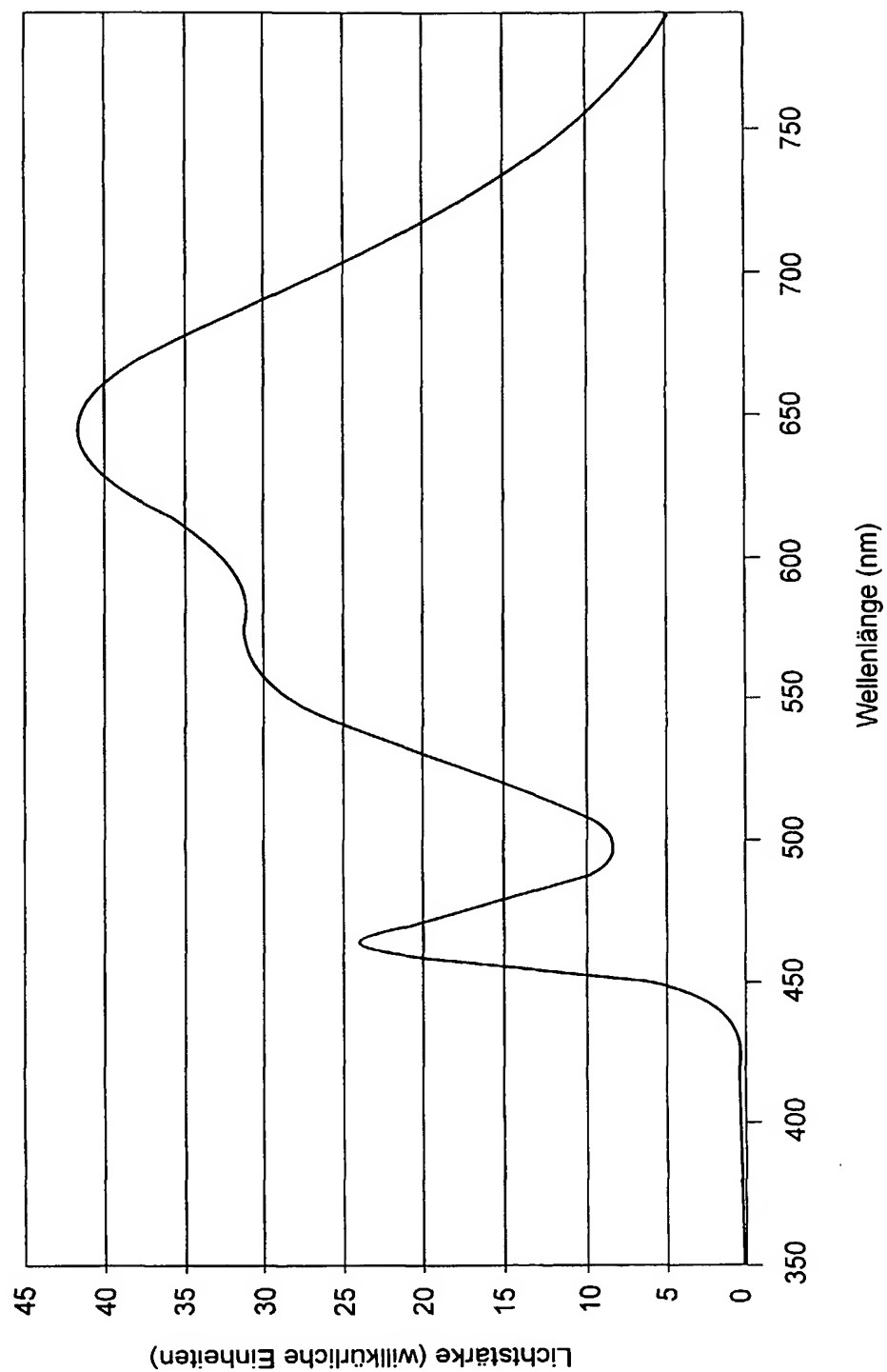


FIG 5

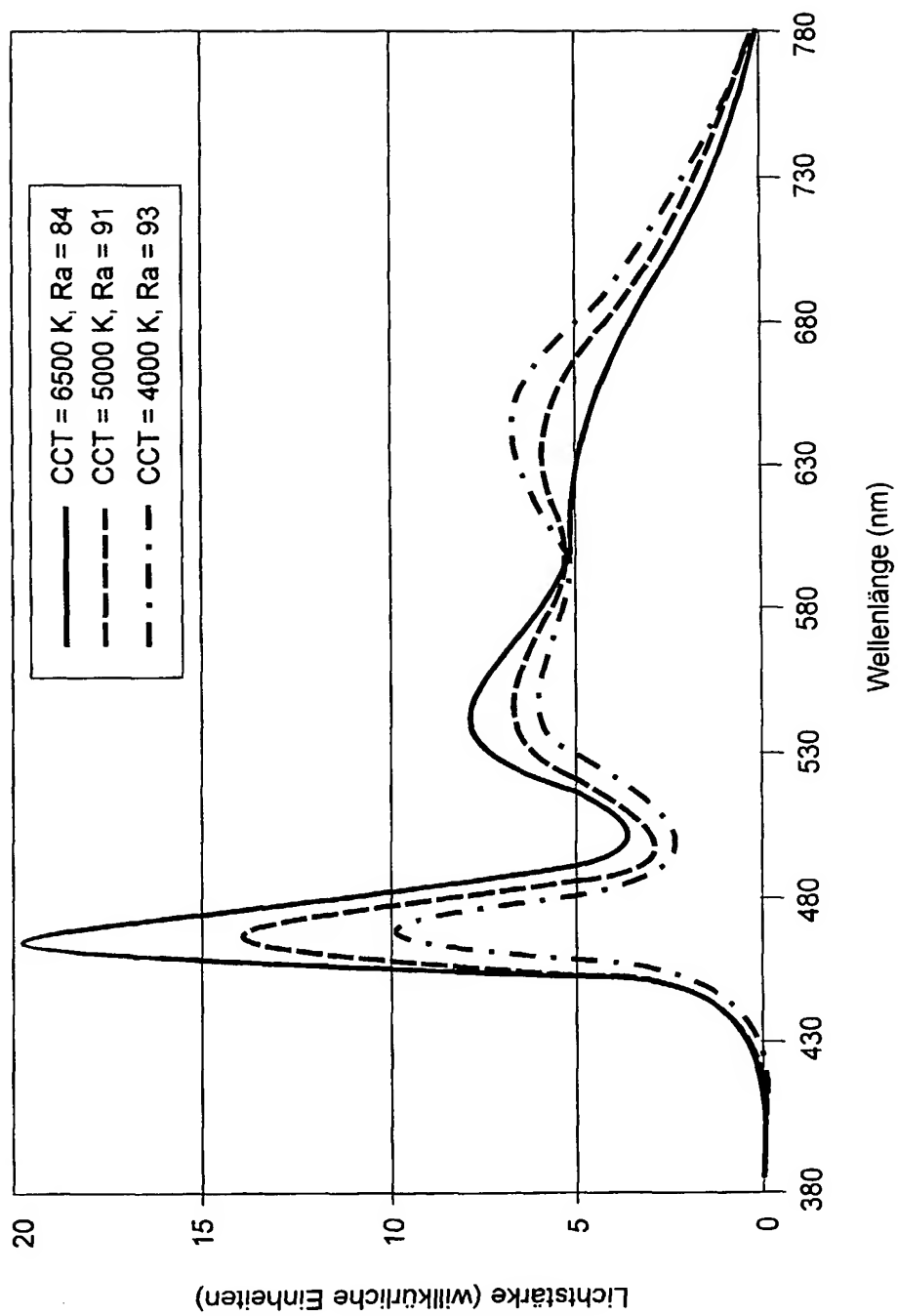


FIG 6

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE2004/002138

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C09K11/79 H01L33/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09K H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 296 376 A (PATENT-TREUHAND-GESELLSCHAFT FUER ELEKTRISCHE GLUEHLAMPEN MBH) 26 March 2003 (2003-03-26) claim 1	1-17
A	WO 01/40403 A (PATENT-TREUHAND-GESELLSCHAFT FUER ELEKTRISCHE GLUEHLAMPEN MBH; BRAUNE,) 7 June 2001 (2001-06-07) cited in the application claims 1,4,9	1-17
A	US 2002/105269 A1 (ELLENS ANDRIES ET AL) 8 August 2002 (2002-08-08) claims 1,2	1-17
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 March 2005

Date of mailing of the international search report

24/03/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lehnert, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE2004/002138

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2002/003233 A1 (MUELLER-MACH REGINA B ET AL) 10 January 2002 (2002-01-10) claim 2 -----	1-17
A	US 2002/043926 A1 (TAKAHASHI YUJI ET AL) 18 April 2002 (2002-04-18) the whole document -----	1-17

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE2004/002138

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1296376	A	26-03-2003	DE 10147040 A1	24-04-2003
			EP 1296376 A2	26-03-2003
			JP 2003206481 A	22-07-2003
			US 2003094893 A1	22-05-2003
WO 0140403	A	07-06-2001	EP 1104799 A1	06-06-2001
			AT 287435 T	15-02-2005
			CA 2359896 A1	07-06-2001
			CA 2360330 A1	07-06-2001
			CN 1337988 A	27-02-2002
			CN 1337989 A	27-02-2002
			DE 60017596 D1	24-02-2005
			WO 0140403 A1	07-06-2001
			WO 0139574 A1	07-06-2001
			EP 1238041 A1	11-09-2002
			EP 1153101 A1	14-11-2001
			HU 0105080 A2	29-04-2002
			HU 0200436 A2	29-06-2002
			JP 2003515655 T	07-05-2003
			JP 2003515665 T	07-05-2003
			TW 581801 B	01-04-2004
			TW 524840 B	21-03-2003
			US 2003024438 A1	06-02-2003
			US 2003020101 A1	30-01-2003
US 2002105269	A1	08-08-2002	DE 10105800 A1	08-08-2002
			FR 2820429 A3	09-08-2002
			GB 2373510 A ,B	25-09-2002
			JP 2002322474 A	08-11-2002
			NL 1019917 A1	08-08-2002
			TW 570970 B	11-01-2004
US 2002003233	A1	10-01-2002	AU 7617800 A	30-04-2001
			EP 1142033 A1	10-10-2001
			JP 2001185764 A	06-07-2001
			WO 0124284 A1	05-04-2001
US 2002043926	A1	18-04-2002	JP 2002076434 A	15-03-2002

# INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2004/002138

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C09K11/79 H01L33/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09K H01L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 1 296 376 A (PATENT-TREUHAND-GESELLSCHAFT FUER ELEKTRISCHE GLUEHLAMPEN MBH) 26. März 2003 (2003-03-26) Anspruch 1	1-17
A	WO 01/40403 A (PATENT-TREUHAND-GESELLSCHAFT FUER ELEKTRISCHE GLUEHLAMPEN MBH; BRAUNE,) 7. Juni 2001 (2001-06-07) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,4,9	1-17
A	US 2002/105269 A1 (ELLENS ANDRIES ET AL) 8. August 2002 (2002-08-08) Ansprüche 1,2	1-17
	----- -/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \* A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \* E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \* L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \* O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \* P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- \* T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \* X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \* Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \* &\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. März 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

24/03/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lehnert, A

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2004/002138

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2002/003233 A1 (MUELLER-MACH REGINA B ET AL) 10. Januar 2002 (2002-01-10) Anspruch 2 -----	1-17
A	US 2002/043926 A1 (TAKAHASHI YUJI ET AL) 18. April 2002 (2002-04-18) das ganze Dokument -----	1-17



# INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2004/002138

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1296376	A	26-03-2003	DE 10147040 A1	24-04-2003
			EP 1296376 A2	26-03-2003
			JP 2003206481 A	22-07-2003
			US 2003094893 A1	22-05-2003
WO 0140403	A	07-06-2001	EP 1104799 A1	06-06-2001
			AT 287435 T	15-02-2005
			CA 2359896 A1	07-06-2001
			CA 2360330 A1	07-06-2001
			CN 1337988 A	27-02-2002
			CN 1337989 A	27-02-2002
			DE 60017596 D1	24-02-2005
			WO 0140403 A1	07-06-2001
			WO 0139574 A1	07-06-2001
			EP 1238041 A1	11-09-2002
			EP 1153101 A1	14-11-2001
			HU 0105080 A2	29-04-2002
			HU 0200436 A2	29-06-2002
			JP 2003515655 T	07-05-2003
			JP 2003515665 T	07-05-2003
			TW 581801 B	01-04-2004
			TW 524840 B	21-03-2003
			US 2003024438 A1	06-02-2003
			US 2003020101 A1	30-01-2003
US 2002105269	A1	08-08-2002	DE 10105800 A1	08-08-2002
			FR 2820429 A3	09-08-2002
			GB 2373510 A ,B	25-09-2002
			JP 2002322474 A	08-11-2002
			NL 1019917 A1	08-08-2002
			TW 570970 B	11-01-2004
US 2002003233	A1	10-01-2002	AU 7617800 A	30-04-2001
			EP 1142033 A1	10-10-2001
			JP 2001185764 A	06-07-2001
			WO 0124284 A1	05-04-2001
US 2002043926	A1	18-04-2002	JP 2002076434 A	15-03-2002

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ ~~FADED~~ TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**